

III. Ueber die Anwendung des Iridiums zu Porzellanfarben.

(Aus einem Schreiben des Königl. Geheimen Bergraths
Frick an den Herausgeber.)

Bisher haben für die Porzellanmalerei auf der Glasur des Porzellans überall keine andere schöne schwarze Porzellanfarben existirt, als solche, die aus Verbindungen von Eisenoxyden und Kobaltoxyden angefertigt wurden. Je nachdem eines oder das andere dieser Oxyde in der Farbe vorstechend war, spielte dieselbe, besonders wenn sie dünner aufgetragen, als Grau oder als Tuschschwarz benutzt werden sollte, in's Bräunliche oder in's Bläuliche, was, je blässer damit gemalt, um desto auffallender wurde. — Mischen läßt sich ein solches Schwarz, um andere Farben abzudämpfen und dunkler zu machen, mit sehr wenigen Porzellanfarben, weil ein oder das andere der beiden Oxyde, die einen Bestandtheil desselben ausmachen, bei der Vermengung mit Porzellanfarben aus andern Metalloxyden chemisch auf dieselben einwirkte, und so das Verhältniß beider Bestandtheile gegen einander aufgehoben, und die schwarze Farbe als solche zerstört und unwirksam gemacht wurde.

Schon vor länger als zehn Jahren hatte ich Gelegenheit, bei Bearbeitung und Reinigung von mehr als einem halben Centner amerikanischen Platins, die Entdeckung zu machen, daß Iridium und Rhodium ausgezeichnet schöne schwarze und graue Porzellanfarben geben, die sich mit sehr vielen andern Porzellanfarben verarbeiten lassen, und auf diese nur wie Schwarz oder Grau wirken.

Diese besonders aus Iridium angefertigten schwarzen Porzellanfarben sind so tief und rein schwarz, daß jede andere schwarze Porzellanfarbe, nach dem Einbrennen dagegen gehalten, bräunlich aussieht. Sie haben den höchsten Glanz, und springen selbst nach vier- und mehrmaligem Einbrennen und so stark als möglich aufgetragen, nicht von der Glasur ab. — Die grauen Porzellanfarben aus Iridium haben den reinsten grauen Farbenton, ohne die geringste Nüance in's Bräunliche oder Bläuliche, und nehmen, gut zubereitet, selbst in den dünnsten Lagen aufgetragen, nach dem Einbrennen vollständigen Glanz an. Es läßt sich aus dem Iridium daher eine Farbe für Porzellan bereiten, die eingebrannt ganz dasselbe leistet, was der chinesische gute Tusch auf Papier.

Nur bei kostbareren Porzellanmalereien hat wegen der Schwierigkeit, sich das Material dazu in hinreichender Menge zu verschaffen, früher dieses Iridiumschwarz und Iridiumgrau in der hiesigen Königl. Porzellanfabrik angewendet werden können.

Die Rückstände, die von der Zugutemachung des Russischen Platins in der Petersburger Münze zurückbleiben, haben aber einen so bedeutenden Iridiumgehalt, daß es jetzt möglich wird, aus diesen Rückständen diese schönen grauen und schwarzen Farben in solcher Menge anzufertigen, daß seit einem Jahre die hiesige Königl. Porzellanfabrik nur von solchen Porzellanfarben zu allen besseren Porzellanmalereien und zu allen Schriftzügen auf Porzellan bei ihrer Malerei Gebrauch macht.

Hoffentlich werden diese Rückstände, die sonst und bis jetzt ganz werthlos, sich in ungewöhnlicher Menge in der Petersburger Münze anhäufen müssen, endlich in den Handel kommen, und so einem großen Bedürfnis der besseren Porzellanfabriken abgeholfen werden.

Für die feinere Porzellanmalerei ist dieses Schwarz und Grau gewiß von eben der Wichtigkeit, als die Farben aus den Chromoxyden, welche die Porzellanmalerei

zuerst zu einiger Bedeutung erhoben haben. Die Porzellanmalerei verdankt den neuen chemischen Entdeckungen nicht allein diese zwei für dieselbe so wichtigen Oxyde, sondern auch das Uranoxyd, das eine ausgezeichnet schöne schwarze Farbe unter der Glasur und für das grofse Porzellanfeuer, und schöne gelbe und orange Farbentöne für die Porzellanmalerei auf der Glasur giebt.

Jetzt fehlt der Porzellanmalerei, um ihrer Vollen-
dung nahe zu kommen, nur noch ein Weifs, das sich
mit allen Farben verarbeiten läfst, und ein schönes Schar-
lachroth. Wer weifs, ob neuere Entdeckungen in der
Chemie auch dieses Ziel nicht bald näher rücken oder
ganz erreichen lassen. —

Berlin, am 19. November 1833.

IV. *Ueber die Darstellung des Selens; von C. Brunner.*

Der Güte des Herrn Ludwig, Beamten an der Kai-
serlichen Porzellanfabrik in Wien, verdanke ich einen
kleinen Vorrath des selenhaltigen Schlamms aus den
Schwefelsäurefabriken zu Luckawitz in Böhmen. In der
Absicht, aus diesem Produkte das Selen auszuziehen, sah
ich mich nach den hierzu vorhandenen Methoden um,
und versuchte den Grund ihrer praktischen Anwendbar-
keit durch Proben im Kleinen zu bestimmen. Ich glaube
dabei zu folgenden Resultaten gelangt zu seyn.

1) Die am gewöhnlichsten gebrauchte, zuerst von
Scholz ¹⁾ auf den Luckawitzer Schlamm angewandte
Methode, darin bestehend, denselben so lange mit Sal-
petersalzsäure zu digeriren, bis alles oxydirt und das Se-
len zu selenichter Säure aufgelöst worden, aus dieser

1) Schweigg. Journ. XXXVIII, 231.

Flüssigkeit nach Austreibung der Salpetersäure das Selen durch schweflichtsaures Ammoniak zu fällen, ist zwar ganz geeignet, dasselbe zu erhalten, aber äußerst mühsam, und der sehr großen Menge von Säure wegen, welche dabei erfordert wird, da auch aller Schwefel, der die Hauptmasse des Schlammes bildet, oxydirt werden muss, ziemlich kostspielig.

2) Die von Rose ¹⁾ zur Analyse selenhaltiger Erze angewandte Zerlegungsmethode mittelst Chlorgas, welches über die gelinde erwärmte Selenverbindung geleitet wird, fand ich zwar ebenfalls vollkommen dazu geeignet, den Luckawitzer Selenschlamm zu zersetzen, und glaube, dass dieselbe, wenn es sich darum handelte, ihn einer genauen Analyse zu unterwerfen, unstreitig die zweckmässigste wäre. Um aber aus einigen Pfunden desselben das Selen abzuscheiden, möchten wohl die nämlichen Schwierigkeiten wie bei 1) eintreten.

3) Nach dem Vorschlage von Magnus ²⁾, indem man den selenhaltigen Schwefel mit seinem achtfachen Gewichte Braunsteins in einer Retorte erhitzt, wobei der Schwefel in Gestalt von schweflichtsaurem Gase entweicht, das Selen dagegen sich in dem Retortenhals sublimirt, habe ich dasselbe ebenfalls aus einer Probe meines Produktes erhalten. So sinnreich und einfach diese Methode ist, so halte ich sie doch nicht für zweckmässig. Das zu behandelnde Gemenge bildet nämlich verhältnissmässig gegen das zu erhaltende Produkt ein sehr großes Volumen, dessen Destillation in gläsernen Retorten sehr unbequem ist, und obgleich, wie Hr. Magnus richtig bemerkt, dasselbe nicht schmilzt und der Rückstand leicht aus der Retorte ausgeschüttet werden kann, während das Selen an der Wölbung des Halses festsetzt, so ist eine öftere Wiederholung dieser Operation doch immer vieler Gefahr des Verlustes ausgesetzt, besonders da zuletzt

1) Annal. III, 271.

2) Annal. XX, 165.

zur Sublimation des Selen eine ziemlich starke Hitze gegeben werden muß. Vielleicht könnte im Großen mit thönernen Retorten nach dieser Methode mit einigem Vortheile gearbeitet werden.

4) Durch Schmelzen der Verbindung mit Salpeter kann das Selen zugleich mit allen übrigen vorhandenen Stoffen oxydirt werden. Zieht man diese Masse mit Wasser aus, so enthält die Auflösung selensaures Kali. Aus diesem kann das Selen gefällt werden, nachdem man die Flüssigkeit so lange mit Salzsäure gekocht hat, bis alle Salpetersäure zerstört ist. Allein auch dieses Verfahren ist seiner Umständlichkeit und der großen Menge der erforderlichen Materialien wegen, keineswegs von praktischem Nutzen.

5) Leichter gelangt man nach der von Berzelius¹⁾ angegebenen Methode auf folgende Art zu seinem Zwecke.

Man destillirt den getrockneten selenhaltigen Schlamm in einer gläsernen Retorte, welches ohne Schwierigkeit wie eine gewöhnliche Schwefeldestillation geschieht. Zuerst geht eine geringe Menge eines säuerlichen Wassers über, dann folgt der Schwefel, der sich in der Vorlage mit schmutzig graugelber Farbe condensirt, welche jedoch nicht sowohl von Selen, als von kohligen Theilen herzurühren scheint. Bei meinen Versuchen wurden aus 100 Theilen des trockenen Selenschlammes ungefähr 42 dieses Schwefels erhalten. Man zerreibt ihn zu gröblihem Pulver, und trägt ihn in kochende, ziemlich concentrirte Auflösung von ätzendem Kali, so lange diese ihn auflöst. Sollte etwas zuviel Schwefel hineingeschüttet seyn, so muß Kali hinzugefügt werden, bis er aufgelöst ist. Es ist gut, den Punkt zu erreichen, da die Flüssigkeit mit Schwefel gesättigt ist, ohne jedoch beim Verdünnen mit Wasser Schwefel abzuschcheiden. Die Flüssigkeit wird mit ihrem 4- bis 6fachen Volumen Wassers verdünnt, wenn es nöthig ist filtrirt, und in einer flachen

1) Jahresbericht VII, 126.

Schale der Luft ausgesetzt. Nach einiger Zeit, bei kleineren Mengen nach 2 bis 3, bei grösseren, z. B. $\frac{1}{2}$ Pfund des aufgelösten Schwefels, in 8 bis 10 Tagen, fängt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine graphitähnliche Vegetation an zu bilden, welche sich bald zu grösseren, zusammenhängenden Schuppen vereinigt, die bei gelinder Erschütterung der Schale zu Boden sinken. Wenn diese Abscheidung nicht mehr zunimmt, so wird die Flüssigkeit abgegossen und die niedergefallenen Blätter ausgewaschen. Dieselben sind gewöhnlich fast ganz reines Selen. Zuweilen fällt aus der selenhaltigen Schwefelauflösung anfänglich eine leichte, flockige, schwarze Substanz heraus. Dieses ist Kohle. Es ist sehr leicht, sie von dem Selen zu unterscheiden, und bevor dieses sich abzusondern anfängt, durch Filtriren zu beseitigen. Lässt man nach Abscheidung des Selen die Flüssigkeit noch einige Tage länger an der Luft stehen, so bildet sich auf ihrer Oberfläche eine feuerrothe, theils pulverige, theils blättrige Absonderung, welche eine Verbindung von Schwefel mit ein wenig Selen ist.

Um das zuerst erhaltene Selen von einem geringen Rückhalte von Schwefel zu befreien, kann man dasselbe entweder noch einmal auf die angezeigte Art mit ätzen-der Kalilauge behandeln, aus welcher es sich in 2 bis 3 Tagen an der Luft vollkommen rein abscheidet, oder es auf die bekannte Art mit Salpetersalzsäure oxydiren, und aus der entstandenen Auflösung durch schwefelicht-saures Ammoniak niederschlagen. Im erstern Fall bleibt eine geringe Menge von Selen in der kalihaltigen Flüssigkeit aufgelöst, als selenichte Säure. Dieser Verlust ist jedoch sehr gering. Bei einem, in der Absicht ihn zu bestimmen, angestellten Versuche, schied sich von 1 Gramm in Aetzkali aufgelösten reinen Selen in 2 Tagen 0,955 Gr. aus. — Auf ähnliche Art kann aus der erwähnten rothen Verbindung von Schwefel und Selen das letztere leicht dargestellt werden. Bei meinen Versuchen lieferte

dieselbe 10 bis 12 Proc. ihres Gewichtes Selen. Sie scheint ein Gemenge zu seyn von Schwefelselen mit Schwefel.

Läßt man die Auflösung, aus welcher sich das Selen und jene rothe Verbindung ausgesondert haben, noch längere Zeit, z. B. 6 bis 8 Wochen der Luft ausgesetzt stehen, so scheidet sich bei allmäliger Oxydation der Schwefelleber zuerst ziemlich reiner, und endlich wiederum selenhaltiger, graulich gefärbter Schwefel aus. Die daraus zu gewinnende Menge von Selen ist zwar sehr gering, kann aber doch noch mit Vorthail durch Wiederholung der Operation mit Kali ausgezogen werden. Zuletzt bleibt in der Flüssigkeit noch eine sehr geringe Menge von Selen aufgelöst. Man kann dieselbe gewinnen, indem man das Kali mit Salzsäure sättigt, und den sich ausscheidenden Schwefel der Behandlung mit ätzendem Kali wie Anfangs unterwirft. Man wird aber finden, daß die geringe Menge, welche auf diese Art noch gewonnen werden kann, die Arbeit nicht lohnt.

Durch besondere Versuche habe ich die nach dem beschriebenen Verfahren aus dem selenhaltigen Schlamm zu gewinnende Menge von Selen vergleichungsweise mit der wirklich darin enthaltenen bestimmt, und dabei gefunden, daß 100 Theile des daraus abdestillirten Schwefels durch Oxydation mit Salpetersalzsäure und Fällen der Auflösung mit schwefelichtsaurem Ammoniak, unter Anwendung aller bekannten Vorsichtsmafsregeln, 6,74 Selen liefern, dagegen nach dem oben mitgetheilten Verfahren, wenn die nach der Ausscheidung der rothen Verbindung noch aufgelöst bleibende Menge aufgeopfert wird, 6,1 gewonnen wird. Ich glaube, daß der geringe Verlust durch die gröfsere Einfachheit der Methode ersetzt wird.

Der beim Abdestilliren des Schwefels und dem selenhaltigen Schlamm bleibende schwarze pulverige Rückstand enthält noch eine geringe Menge von Selen. Er

besteht, der Hauptmasse nach, aus kieseligem Sande, Kohle, Blei (an welches wohl zunächst das darin noch enthaltene Selen gebunden seyn möchte), Kalk, Eisen, Thonerde, Schwefel. Am bequemsten gewinnt man das Selen aus demselben, indem man 1 Theil desselben mit 1 Theil Salpeter und 2 bis 3 Theilen Kochsalz in einem Tiegel so lange erhitzt, bis die schwarze Farbe zerstört, und eine röthlich gelbe an deren Stelle getreten ist, wozu eine kaum anfangende Glühhitze hinreicht. Die kaltgewordene Masse wird mit Wasser ausgezogen, und die Auflösung so lange mit Salzsäure gekocht, bis die Salpetersäure zerstört ist, worauf sich das Selen durch fortgesetzte Digestion mit schweflichtsaurem Ammoniak abscheiden läßt. Die Ausbeute ist aber immerhin sehr gering. Sie betrug bei meinen Versuchen 1 bis $1\frac{1}{2}$ Proc. jenes Destillationsrückstandes.

Um endlich das auf die beschriebene Art erhaltene Selen in zusammenhängender Form und von der eingemengten Kohle, wenn solche nicht aus der Kaliflüssigkeit durch Abfiltriren getrennt wurde, befreit zu erhalten, darf es nur in einer kleinen Retorte der Destillation unterworfen werden. Ist jene kohlige Substanz noch dabei, so bekommt man bei dieser Destillation zuerst eine geringe Menge einer ammoniakalischen Flüssigkeit, welche vielleicht auf thierischen Ursprung jener Kohle schließen läßt, dann folgt das Selen von einer Spur selenichter Säure begleitet, und im Rückstand bleibt die Kohle.

V. *Ueber die Wirkung des Stickstoffoxydgases auf Eisenoxydulsalze; von Hrn. Eugène Peligot.*

Die zuerst von Priestley wahrgenommene Absorption des Stickstoffoxydgases durch die Eisenoxydulsalze wird,

ungeachtet der Versuche von H. Davy, noch für eine seltsame und unerklärte Thatsache gehalten. Zwar ermittelte dieser berühmte Chemiker, daß eine Eisenvitriollösung von 1,4 Dichte das 0,068fache ihres Gewichts an Stickstoffoxydgas absorbirte, allein begreiflicherweise lehrt eine solche Angabe nur, daß die Absorption beträchtlich ist und weiter nichts. Der Zweck der gegenwärtigen Untersuchung ist: die Menge des von einem gegebenen Gewicht eines Eisenoxydulsalzes absorbirten Stickstoffoxydgases zu bestimmen, die Natur der daraus hervorgehenden Verbindung festzusetzen, und die etwanigen Reactionen derselben zu studiren.

Alle löslichen Eisenoxydulsalze, ohne Ausnahme, besitzen, wenn sie aufgelöst sind, die Eigenschaft, bei ihrer Berührung mit Stickstoffoxydgas, eine bestimmte Menge desselben zu verschlucken. Die Säure des Salzes übt keinen Einfluß auf die Verbindung, und die absorbirte Menge ist proportional der Base. Diese Menge wurde sowohl dem Volum als dem Gewichte nach bestimmt. Zur Bestimmung der Absorption, dem Volumen nach, wurden graduirte Glocken, trockenes Gas, wohl krystallisirte Salze und ein durch Kochen möglichst von Luft befreites Wasser angewandt.

Um direct das Gewicht des absorbirten Gases zu bestimmen, bediente man sich des Apparats, welchen Hr. Liebig bei Pflanzenanalysen zur Wägung der Kohlensäure anwendet¹⁾. Nachdem der leere Apparat gewägt worden, wurde eine gewisse Menge trocknen und krystallisirten Salzes hineingeschüttet, er dann wieder gewägt, eine zweckmäßige Menge Wasser hinzugeschüttet, und er nun zum dritten Mal gewägt. Dann wurde ihm mittelst einer Kautschuckröhre eine Woulf'sche Flasche angefügt, aus welcher man trocknes Stickstoffoxydgas entwickelte. Aus einer mit dieser Flasche verbundenen Quelle von Schwefelwasserstoff füllte man die Apparate

1) S. Annal. Bd. XXI. Taf. I. Fig. 2.

mit diesem Gase, um die Bildung der Untersalpetersäure zu verhindern; wenn die Luft ausgetrieben war, entfernte man das Schwefelwasserstoffgas, und fing dann erst mit der Entwicklung des Stickstoffoxydgases an. Erst nach langer Zeit war die Absorption vollständig, dabei färbte sich die Flüssigkeit immer mehr und mehr, und zuletzt ward sie intensiv schwarz. Da indess der Ueberschuss des Gases Wasserdampf mit sich fortführte, so liefs man es, ehe es in die freie Luft ging, durch eine gewogene Röhre mit Chlorcalcium streichen, wo es das aus der Salzlösung fortgenommene Wasser absetzen mußte. Nach Beendigung der Absorption wurde der Apparat und das Chlorcalcium-Rohr mit tarirten Wachskügelchen verstöpelt, um den Einfluß der Luft sowohl von der im Apparat befindlichen Atmosphäre als auch von der Salzlösung abzuhalten. Man wägte, und die Gewichtszunahme gab das Gewicht des absorbirten Gases.

Nach diesem Verfahren erhielt man mit schwefelsaurem Eisenoxydul und Eisenchlorür folgende Resultate:

Schwefelsaures Eisenoxydul.

I. 3,34 Grm. = 2 Grm. wasserfr. Salz absorb. 138 C. C. Gas ¹⁾

1 Grm. - - - also 69 C. C. -

II. 1 Grm. = 0,581 G. - - - absorb. 40,9 C. C. -

1 Grm. - - - also 70,3 C. C. -

III. 2,846 G. = 1,236 G. - - - absorb. 87,1 C. C. -

1 Grm. - - - also 70,4 C. C. -

Eisenchlorür.

IV. 0,9 Grm. absorbirt. 68 C. C. — 1 Grm. also 75 C. C.

V. 1,807 krystall. Chlorür = 1,145 Grm. wasserfr. absorbirt. 90 C. C. — 1 Grm. wasserfr. Chlorür, also 75 C. C.

VI. 0,812 Grm. wasserfr. Chlorür absorb. 66,8 C. C. — 1 G. also 74 C. C.

1) Nach gemachten Correctionen wegen der Temperatur, des Drucks und des Wasserdampfes.

In dem Apparate des Hrn. Liebig war die Absorption folgende:

Krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul.

VII. 2,964 Grm. Salz = 1,71 Grm. wasserfr. Salz absorb.

0,157 Grm. = 116 C. C. Gas, also 1 Grm. 66,8 C. C. oder 9,1 Gewichtsprocente.

VIII. 4,2 Grm. Salz absorb. 0,215 Grm. oder 159 C. C., also 1 Grm. Salz 65,1 C. C.

Angenommen, dafs 1 Atom trocknes schwefelsaures Eisenoxydul oder Eisenchlorür (worin ein Atom oder 100 Sauerstoff, oder 442 Chlor) ein Atom Stickstoffoxydgas, worin 50 Sauerstoff, absorbire, findet man durch Rechnung, dafs die Absorption betragen müfste:

für 1 Grm. trockn. schwefels. Eisenoxydul 66,7 Cubikcentimeter oder 9,0 Gewichtsprocente,

für 1 Grm. trockn. Eisenchlorür 71,1 Cubikcentimeter oder 10,7 Gewichtsprocente,

welche Resultate mit denen der Versuche übereinstimmen.

Diefs ist nicht ganz der Fall mit der in Volumen erhaltenen Absorption; bei ihr giebt der Versuch gegen die Rechnung einen kleinen Ueberschufs; dieser rührt indess von der wohlerwiesenen Eigenschaft dieser Verbindung her, dafs sie, wenn sie nach ihrer Sättigung mit einem Ueberschufs von dem Gase in Berührung bleibt, Sauerstoff auf Kosten des Stickstoffoxydgases absorbirt, um das Eisen in Oxyd zu verwandeln.

Das von den genannten Lösungen absorbirte Stickstoffoxydgas ändert seine Natur nicht; das Eisensalz bleibt beständig im Zustand des Oxyduls, und man kann es durch Erwärmung wieder erhalten, wie es angewandt war. Zwar bildet sich ein wenig Eisenoxyd und es entwickelt sich ein wenig Stickgas, allein diese partielle Zersetzung rührt von dem auferordentlichen Desoxydationsvermögen des Eisenoxyduls her, und gehört nicht zu den inhärenten Eigenschaften der Verbindung. Was fer-

ner beweist, daß das Eisensalz seinen Zustand nicht ändert, ist, daß, wenn man die Lösung im Vacuo eindampft, alles Stickstoffoxydgas entweicht, und reines Eisenoxydulsalz unverändert zurückbleibt.

Es muß hinzugefügt werden, daß Kaliumeisencyanür kein Berlinerblau mit dieser Verbindung giebt. Es bildet sich vielmehr ein eigenthümlicher, röthlich brauner, flockiger Niederschlag, in welchem alles Stickstoffoxydgas mit niedergerissen wird. Denn wenn man den Versuch unter einer graduirten Glocke, in Gegenwart eines Ueberschusses von dem Gase, anstellt, ändert dieses sein Volum nicht; das neue Cyanür ist übrigens sehr wenig beständig, denn an der Luft wird es augenblicklich zu Berlinerblau.

Phosphorsaures Natron, so wie überhaupt alle Salze, welche durch Doppelzersetzung zu unlöslichen Niederschlägen mit den Eisenoxydulsalzen Anlaß geben, bilden, wenn letztere Salze mit Stickstoffoxydgas gesättigt sind, Verbindungen, in welchem das gesammte Gas gebunden zurückbleibt. Der vom phosphorsauren Natron gebildete Niederschlag ist röthlich braun; an der Luft bläst er aus und geht in phosphorsaures Eisenoxyd über.

Die merkwürdige Instabilität dieser Verbindungen macht es besonders schwer, ihr Verhalten gegen Alkalien zu studiren. Im Moment, wo man Alkali hinzusetzt, sieht man einen grauweißen Niederschlag entstehen, der, wie das Eisenoxydulhydrat, bald in ein bläuliches Grün und Gelb übergeht, und zugleich entwickelt sich Stickgas. Wahrscheinlich schlägt sich anfangs das Stickstoffoxydgas in Verbindung mit dem Eisenoxydul nieder, allein die sehr ephemere Verbindung zersetzt sich im Augenblick unter Bildung von Eisenoxyd. Es bildet sich übrigens weder ein salpetersaures noch salpetrigsaures Salz der angewandten Base.

Bei Erwägung dieser Reactionen könnte man glauben, daß in diesen Verbindungen das Stickstoffoxyd eine

ähnliche Rolle wie der Sauerstoff spiele; wenigstens ist gewiß, daß das Stickstoffoxyd, welches in diese Verbindung eingeht, genau die Menge Sauerstoff enthält, welche zur Umwandlung des Eisenoxyduls im Oxyd erfordert wird; auch ist nicht weniger gewiß, daß das Stickstoffoxyd daraus durch verschiedene Fällmittel in Gestalt eines unlöslichen Salzes niedergeschlagen werden kann; und daß es selbst das Eisenoxydul in seiner Fällung begleitet. Beschränkt man sich demnach auf diese That- sachen, so sieht es aus, wie wenn das Eisenoxydul sich mit dem Stickstoffoxyd zu einer neuen Base verbinde. Betrachtet man aber diese Verbindung als eine Base, so müßte sie z. B. mit der Schwefelsäure, wenn die gewöhnlichen Gesetze gültig bleiben, ein Salz bilden, in welchem der Sauerstoff der Säure zu dem der Base $= 3:1,5$ wäre, also ein basisches Salz. Diese Betrachtung veranlaßte den folgenden Versuch. Zu schwefelsaurem Eisenoxydul wurde soviel Schwefelsäure hinzugefügt, daß der Sauerstoff dieser letztern zu der der Base in demselben Verhältniß stand, wie in den neutralen schwefelsauren Salzen ¹⁾. Die so vorbereitete Lösung absorbirte indeß genau dieselbe Menge Stickstoffoxydgas als die neutrale Lösung, und die äußere Beschaffenheit und die Instabilität der Verbindung hatten sich dadurch um nichts geändert. Ist nun im letztern Fall die Schwefelsäure wirklich durch einen Theil des Stickstoffoxydgases gesättigt? und ist dieß die wahre neutrale Verbindung, jenes nur ein basisches Salz?

Das einzige Mittel, um diese Aufgaben zu lösen, war der Versuch ein krystallisirtes Produkt zu erhalten. Es wurden mehre Versuche in dieser Beziehung angestellt. Da es nöthig war, die Luft abzuhalten, und doch eine

1) Soll unstreitig heißen: daß der Sauerstoff der Säure zu der der Base, wenn diese sich vollständig oxydiren würde, in gleichem Verhältnisse stünde, wie in den neutralen schwefelsauren Oxydsalzen.

freiwillige Abdampfung anzuwenden, so liefs man unter einer Glasglocke eine mit Gas gesättigte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul lange Zeit neben zerstückeltem Chlorcalcium stehen, so dafs es das überschüssige Stickstoffoxydgas unaufhörlich trocknen und dadurch das Wasser der Lösung absorbiren mufste, ohne mit dieser in Berührung zu kommen. Bei einer gewissen Stufe der Concentration ging indess das in der Verbindung enthaltene Eisenoxydul durch Zersetzung des Gases, welches es absorbirt hatte, in Eisenoxyd über, so dafs das getrocknete Produkt nun aus basisch schwefelsaurem Eisenoxyd bestand. Es würde demnach eben so schwierig seyn, diese Verbindung krystallisirt zu erhalten, als das salpetersaure Eisenoxydul mittelst Eisen und Salpetersäure.

Es wurde versucht, ob nicht andere Metallösungen ähnliche Reactionen wie die Eisensalze mit dem Stickstoffoxydgas gäben, und dabei folgende Resultate erhalten.

Das Gas wurde vom Zinnoxidchlorür und salpetersauren Quecksilberoxydul absorbirt, allein die Produkte waren ganz anders, hatten keine Aehnlichkeit mit den vorhergehenden. Das Zinnchlorür zersetzte das Stickstoffoxydgas, und nahm ihm die Sauerstoffmenge, welche es nöthig hat, um in Zinnoxid überzugehen. Eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Stickstoffoxyd stehen gelassen, setzte nach einiger Zeit ein krystallisirtes Salz ab; es bildete sich salpetrigsaures Quecksilber (*hyponitrite*) und da diefs Salz weit weniger löslich als das salpetersaure Oxydul ist, die Einwirkung auch stufenweis geschah, so setzte es sich krystallirt ab. In diesem Fall ward das Gas ohne Rückstand in gröfser Menge absorbirt.

Aus der Gesammtheit dieser Thatsachen über die Einwirkung des Stickstoffoxydgases auf die Eisensalze kann man schliessen, dafs diese Einwirkung eine ganz

specifische ist, und kein Analogon in der Mineralchemie hat (*L'Insitut* XXI. p. 182.).

VI. *Ueber eine Erscheinung bei der Destillation von Salpetersäure und von Chlorwasserstoffsäure; von C. Wittstock.*

Bei der Destillation größerer Mengen von Salpetersäure und auch von Chlorwasserstoffsäure habe ich immer eine Erscheinung beobachtet, welche die Operation sehr häufig mißlingen macht, und welche ich in keinem Lehrbuche der Chemie erwähnt finde. — Destillirt man ein Gemenge von Salpeter und englischer, mit einem Drittel ihres Gewichts an Wasser verdünnter Schwefelsäure, und zwar in solchem Verhältniß, daß die Säure mit dem Kali des Salpeters doppelt schwefelsaures Kali bilden kann, so tritt, wenn die bis dahin klare Mischung in der Retorte anfängt trübe und milchig zu werden, plötzlich eine sehr rasche Entwicklung von Salpetersäure ein, wobei die Flüssigkeit aus einem ruhigen Kochen in ein stürmisches Aufwallen übergeht. Während dieses Vorgangs, welcher nur wenige Minuten dauert, setzt sich in der Retorte eine große Menge festen Salzes ab. Dieser Umstand verursacht häufig ein Zersprengen der Retorte, wenn dieselbe nicht zur rechten Zeit abgekühlt wird. Etwas Aehnliches findet bei der Destillation von Chlorwasserstoffsäure statt. Hat man Kochsalz mit soviel englischer Schwefelsäure übergossen, als nothwendig ist, um dasselbe in saures schwefelsaures Natron zu verwandeln, so tritt, wenn dasselbe sich in fester Form auszuscheiden beginnt, ebenfalls plötzlich eine rasche Entwicklung von Chlorwasserstoffgas ein.

Beide Erscheinungen sind offenbar die Folge der sehr starken Wärmeentwicklung, welche bei der plötz-

lichen Krystallisation der sauren schwefelsauren Salze statt findet; auch mögen die Salze auf ähnliche Art die Gase ausscheiden, wie es feste Körper überhaupt in andern Fällen thun. Man vermeidet die unangenehmen Folgen dieser Erscheinung, wenn man um die Zeit, da sie sich einstellt, sehr schwach feuert. Hat man 20 Pfund Salpeter oder Kochsalz genommen, so sind zur vollständigen Zersetzung desselben etwa 20 Stunden erforderlich, und der Punkt, da sich das Salz ausscheidet, und man also schwach feuern muß, tritt nach ungefähr 13 Stunden ein.

VII. Ueber die Bildung der Essigsäure auf unorganischem Wege.

Bekanntlich hat man sich schon mehrmals bemüht, Essigsäure auf sogenanntem unorganischem Wege zu erzeugen. Einen neueren Versuch dazu hat Hr. Matteucci gemacht. Die Essigsäure, im concentrirtesten Zustande, $C_4H_6O_3 + H_2O = C_4H_8O_4$, als eine Verbindung vom Kohlenoxyd (C_4O_4) und Wasserstoff (H_2) ansehend, leitete er das erstere Gas in Wasser, worin feinertheiltes Kupfer suspendirte; er vermuthete, das Kupfer werde sich auf Kosten des Wassers oxydiren, und der frei gewordene Wasserstoff sich mit dem Kohlenoxyd zu Essigsäure verbinden. Wirklich will er auch nach einiger Zeit eine blaue Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd erhalten haben. (*Ann. d. ch. et ph.* 52, 134.) — Hiegegen bemerkt Berzelius (Jahresb. XIII, 223.) erstlich, daß bei diesem Versuch höchstens ein unlösliches basisches Salz entstehen könne, da sich gegen 1 At. gebildeter Essigsäure stets 4 At. Kupfer oxydiren müßten, zweitens aber auch, daß er den Versuch durchaus ohne allen Erfolg wiederholt habe.